

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 4 月 18 日 (18.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/31590 A1

- (51) 国際特許分類: G02F 1/1339 (KODEMURA, Junji) [JP/JP], 坂本 圭 (SAKAMOTO, Kei) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09017
- (22) 国際出願日: 2001 年 10 月 12 日 (12.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-312798
2000 年 10 月 13 日 (13.10.2000) JP
- (74) 代理人: 和田 靖郎 (WADA, Yasuro); 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小出村 順司
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SPACER FOR LIQUID CRYSTAL, RESIN COMPOSITION FOR SPACER FOR LIQUID CRYSTAL, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 液晶スペーサー、液晶スペーサー用樹脂組成物及び液晶ディスプレイ

(57) Abstract: A spacer for liquid crystals which comprises a crosslinked cycloolefin resin; a resin composition for the spacer for liquid crystals which comprises a crosslinked cycloolefin resin and an ingredient for crosslinking the resin; and a liquid-crystal display having a sealed structure which comprises a substrate for liquid crystals, the spacer, and a liquid crystal which fills the space tightly enclosed with the substrate and the spacer.

(57) 要約:

架橋された環状オレフィン樹脂からなる液晶スペーサー、架橋された環状オレフィン樹脂及び該樹脂を架橋させるための成分を含有してなる液晶スペーサー用樹脂組成物、及び液晶基板と前記液晶スペーサーによって封じられた空間に液晶を満たしてなる封止体を備えた液晶ディスプレイ。

WO 02/31590 A1

明細書

液晶スペーサー、液晶スペーサー用樹脂組成物及び液晶ディスプレイ

5

技術分野

本発明は、液晶スペーサー、液晶スペーサー用樹脂組成物及び液晶ディスプレイに関し、さらに詳しくは、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、ラビング耐性に優れ、電圧保持率及び液晶配向性を低下させず、耐熱性及び強度が高い液晶スペーサー、液晶スペーサー用樹脂組成物並びに該液晶スペーサーを有する液晶表示装置に関する。

10

背景技術

従来、液晶パネルには二枚の基板の間隔を一定に保つために所定の粒径を有するガラスビーズ、プラスチックビーズ等のスペーサー粒子が使用されている。しかしながら、これらのスペーサー粒子はガラス基板上にランダムに散布されるため、有効画素部内に上記スペーサーが存在すると、スペーサーの写り込み、入射光の散乱による液晶パネルのコントラスト低下などの問題があった。

15

そこで、これらの問題を解決するために、スペーサーをフォトリソグラフィにより形成する方法が提案された。この方法によれば、感光性樹脂を基板に塗布し、所定のマスクを介して紫外線等を照射した後、現像してドット状やストライプ状のスペーサーを形成することができる。またこの方法は、セルギャップを感光性樹脂の塗布膜により制御できるためにギャップ幅の制御が容易で、精度が高いという特徴もある。

20

液晶スペーサー形成用感光性樹脂組成物としては、例えば、特開平10-319692号公報に、(A)カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物と、環状アルキル基を有し、カルボキシル基を有しないラジカル重合性化合物と、その他のラジカル重合性化合物とを含有してなるアルカリ可溶性共重合体、(B)2個以上のエチレン性不飽和結合を有する(メタ)アクリレート化合物、(C)特定のエポキシ当量を有するエポキシ化合物、(D)放射線ラジカル重合開始剤を特定量含有する感放射線性樹脂組成物が記載されている。

30

特開平11-133600号公報には、[A]不飽和カルボン酸及び／又は不

飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有不飽和化合物及び前記化合物以外のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、並びに [C] 感放射線性重合開始剤を含有する感放射線性樹脂組成物が記載されている。

- 5 また、特開平 1 1 - 1 7 4 6 7 3 号公報には、[A'] (a 1) 不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、[a 3] 前記 [a 1] 及び [a 2] 以外のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに、[B'] 1, 2-キノンジアジド化合物を含有する感放射線性樹脂組成物が記載されている。

- 10 またさらに、硬化性組成物をドット状やストライプ状、格子状に印刷し、光又は熱硬化させることによってスペーサーを形成する方法も提案されている。

- 液晶スペーサーには、ラビングにより表示不良が生じないようにラビング耐性が高く、液晶配向不良を生じさせず、かつ、電圧保持率を低下させないことが求められる。さらに、液晶パネルやタッチパネル用スペーサーには、熱により
15 形状が変化しないように耐熱寸法安定性や、液晶パネルにかかる外部圧力により形状が変化しないよう圧縮強度が必要とされる。

しかしながら、上記した液晶スペーサー用樹脂組成物及び得られる液晶スペーサーは、いまだ要求される十分な特性を有しているとはいえない。

- そこで本発明は、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に
20 優れるとともに、ラビング耐性に優れ、電圧保持率及び液晶配向性を低下させず、耐熱性及び強度が高い液晶スペーサー、該液晶スペーサーを形成するための樹脂組成物並びに液晶基板と該液晶スペーサーによって封じられた空間に液晶を満たしてなる封止体を備えた液晶ディスプレイを提供することを目的とする。

25

発明の開示

- 上記課題を解決すべく、本発明は第 1 に、架橋された環状オレフィン樹脂からなる液晶スペーサーを提供する。本発明は第 2 に、前記液晶スペーサーを形成するための樹脂組成物であって、環状オレフィン樹脂及び該樹脂を架橋させるための成分を含有してなる液晶スペーサー用樹脂組成物を提供する。また、
30 本発明は第 3 に、液晶基板と本発明の液晶スペーサーによって封じられた空間

に液晶を満たしてなる封止体を備えた液晶ディスプレイを提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の液晶スペーサーは、架橋された環状オレフィン樹脂から形成されて
5 なる。本発明のスペーサーを構成する架橋された環状オレフィン樹脂は、通常、
環状オレフィン樹脂と該樹脂を架橋させるための成分とを含有する本発明の液
晶スペーサー用樹脂組成物を用いて形成されるものである。架橋構造は、通常、
架橋させるための成分を介して形成されたものである。架橋構造は分子間、分
子内のいずれに形成されても良いが、高い耐熱性を得るためには、分子間に架
10 橋構造が形成されることが望ましい。

本発明に用いられる環状オレフィン樹脂は、分子内に脂環式構造を有するオ
レフィンの重合体である（以下、「脂環式オレフィン重合体」ともいう）。脂環
式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造等が挙げられるが、
機械的強度、耐熱性等の観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂
15 環式構造としては、単環又は多環（縮合多環、橋架け環及びこれらの組み合わ
せ多環等）が挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数には格別な制限は
ないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個
の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性及び成形性の諸特性が高度にバラン
スされ好適である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン重合体は、通
20 常、熱可塑性である。

このような脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式構造を有するオレフィ
ン（以下、「脂環式オレフィン」ということがある。）由来の繰り返し単位を含
有する。脂環式オレフィン重合体中、脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の
割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30～100重量%、好ま
25 しくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%の範囲である。
脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り
好ましくないことがある。

脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式オレフィンを付加重合又は開環重
合し、そして必要に応じて不飽和結合部分を水素添加することによって、ある
30 いは芳香族オレフィンを付加重合し、該重合体の芳香環部分を水素添加するこ
とによって得られる。

本発明に関わる脂環式オレフィン重合体としては、例えば、ノルボルネン単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン単量体の付加重合体、ノルボルネン単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、
5 芳香族オレフィン系重合体の芳香環水素添加物等が挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン単量体の付加重合体、ノルボルネン単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。前記の脂環式オレフィン重合体は、それ
10 ぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明に使用される脂環式オレフィン重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムのいずれかを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、通常3,000～500,000、
15 0,000、好ましくは4,000～100,000、より好ましくは5,000～50,000の範囲である。脂環式オレフィン重合体の重量平均分子量（Mw）がこの範囲にあるときに、現像性、平坦性、耐溶剤性、耐熱性及び強度特性に特に優れ好適である。

脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は格別な制限はないが、通常100℃以上、
20 0℃以上、好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上であるときに、耐熱性に優れ好適である。

また、本発明で用いられる脂環式オレフィン重合体としては、アルカリ不溶若しくはアルカリ難溶性であるが解離したときにアルカリ可溶となるもの、又はアルカリ可溶性であるが架橋によってアルカリ不溶若しくはアルカリ難溶性となるものは、
25 フォトリソグラフィーが適用でき好適である。このような性質を有する脂環式オレフィン重合体としては、極性基をもつものが好ましい。このような極性基としては、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基等が挙げられ、特に、アミド基、
30 カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。

極性基を有する脂環式オレフィン重合体は、例えば、1) 極性基を有さない

脂環式オレフィンや後に水素添加されて脂環を与える芳香族オレフィン及びこれらと共重合可能な単量体を重合して得られる極性基を有さない脂環式オレフィンの重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、2) 極性基を有する脂環式オレフィンや極性基を有する脂環式オレフィン
5 や他の単量体と、極性基を有さない脂環式オレフィンや極性基を有さない他の単量体とを(共)重合し、必要に応じて加水分解などの後処理をすることによって得られる。

極性基を有する脂環式オレフィン重合体の極性基の割合(変性率)は、重合体中の総単量体単位数を基準とした当該極性基を有する繰り返し単位の割合で
10 あり、重合体がアルカリ可溶性を呈する程度であることが好ましい。アルカリ可溶性を呈するためには、重合体中の総単量体単位数を基準として、通常10~200モル%、好ましくは30~150モル%、より好ましくは50~100モル%、特に好ましくは60~80モル%の範囲である。変性率がこの範囲
15 であるときに、低誘電性、透明性、耐熱性、耐溶剤性、現像性及び表面硬度特性等の特性が高度にバランスされ好適である。

前記1)の方法により極性基を有する化合物を導入する場合、変性率は、変性率 $=X \times 100$ (%)で表される値であり、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、算出することができる。すなわち、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定データから極性基含有不飽和化合物由来のピーク面積の総和をAと、変性された脂環式オレ
20 フィン重合体中の脂環式オレフィン重合体由来のピーク面積の総和Bをそれぞれ計算し、その比 B/A を求める。前記1)の方法により得られた重合体の場合、この比は、式: $(D-X)/(C \times X) = B/A$ の関係にあるので、この式からXを求めることができる。ここで、Cは、変性反応により脂環式オレフィン重合体に導入されたときの、極性基を有する化合物1分子由来の水素原子の
25 数を表す。例えば、極性基を有する化合物が無水マレイン酸の場合には $C=3$ である。また、Dは脂環式オレフィン重合体の単量体1単位が有する水素原子の平均の数を表す。脂環式オレフィン重合体がエチルテトラドセンを開環重合し水素添加した重合体である場合には $D=22$ である。

前記1)や2)の方法において、脂環式オレフィン重合体を得るために使用
30 される単量体としては、極性基を有さない脂環式オレフィン、極性基を有する脂環式オレフィン、後に水素添加されて脂環を与える芳香族オレフィン及びこ

れらと共重合可能な単量体が挙げられる。それぞれの具体例を以下に挙げる。

- 極性基を有さない脂環式オレフィンとしては、ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘ
 プト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕
 -ヘプト-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-
 5 2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ブ
 チル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ
 〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕
 -ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-
 2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5
 10 -メチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビ
 シクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ〔2.
 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2. 2.
 1〕-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2
 -エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘ
 15 プト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト
 -2-エン、ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロ
 ピオネイト、ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルオク
 タネイト、ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン
 酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、
 20 5, 6-ジ（ヒドロキシメチル）-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エ
 ン、5-ヒドロキシ-1-プロピル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エ
 ン、5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、ビ
 シクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5
 -シクロペンチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロ
 25 ヘキシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニ
 ル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ〔2.
 2. 1〕-ヘプト-2-エン、トリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2, 5}〕デカ-3,
 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔4. 3. 0. 1<sup>2,
 5</sup>〕デカ-3-エン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}〕ウンデカ-3, 7-ジ
 30 エン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}〕ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシク
 ロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}〕ウンデカ-3-エン、テトラシクロ〔7. 4. 0.

- 1^{10, 13}, 0^{2, 7}] トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン (別名: 1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ [8. 4. 0. 1^{11, 14}, 0^{3, 8}] テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエン (別名: 1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロ
- 5 アントラセン)、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン (慣用名: テトラシクロドデセン)、8-メチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テ
- 10 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テ
- 15 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}, 0^{2, 7}, 0^{9, 13}] ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{3, 6}, 1^{10, 13}, 0^{2, 7}] ペンタデカ-4, 11-ジエン、テトラシクロ [6. 5. 0. 1^{2, 5}, 0^{8, 13}] トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン、テ
- 25 ラシクロ [6. 6. 0. 1^{2, 5}, 1^{8, 13}] テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエンのごときノルボルネン単量体; シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2- (2-メチルブチル) -1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノー-1H-インデン、シクロヘプテン
- 30 のごとき単環のシクロアルケン; ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサ

ンのごときビニル系脂環式炭化水素系単量体；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンのごとき脂環式共役ジエン系単量体；などが挙げられる。

- 極性基を有する脂環式オレフィンとして、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシエトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-ヒドロキシエトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシプロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-ヒドロキシプロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどのビシクロヘプテン誘導体；8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8, 9-ジヒドロキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシエトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-ヒドロキシエトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどのテトラシクロドデセン誘導体；11-ヒドロキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11-ヒドロキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11, 12-ジヒドロキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11-ヒドロキシエトキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11-メチル-11-ヒドロキシエトキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11-ヒドロキシプロポキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}]

- ¹⁴] −ヘプタデカ−4−エン、11−ヒドロキシプロポキシカルボニルヘキサ
 シクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] −ヘプタデカ−4−
 エン、11−メチル−11−ヒドロキシプロポキシカルボニルヘキサシクロ
 [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] −ヘプタデカ−4−エンな
 5 どのヘキサシクロヘプタデセン誘導体等；5−ヒドロキシカルボニルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト−2−エン、5−ヒドロキシカルボニルメチルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト−2−エン、5, 6−ジヒドロキシカルボニルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト−2−エン、5−メチル−5−ヒドロキシカルボニルビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプト−2−エン、5−メチル−5, 6−ジヒドロキシ
 10 カルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト−2−エン、5−ヒドロキシカルボ
 ニル−5−ヒドロキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト−2−
 エンなどのビシクロヘプテン誘導体；5−ヒドロキシカルボニルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エン、5−ヒドロキシカルボ
 ニルメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エン、5,
 15 6−ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ド
 デカ−3−エン、5−メチル−5−ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エン、5−メチル−5, 6−ジヒドロ
 キシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エ
 ン、5−ヒドロキシカルボニル−5−ヒドロキシカルボニルメチルテトラシク
 20 ロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エン；8−ヒドロキシカルボ
 ニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エン、8−ヒ
 ドロキシカルボニルメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデ
 カ−3−エン、8, 9−ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エン、8−メチル−8−ヒドロキシカルボニル
 25 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エン、8−メチル
 −8, 9−ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 1}
⁰] ドデカ−3−エン、8−ヒドロキシカルボニル−8−ヒドロキシカルボニル
 メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ−3−エンなどの
 テトラシクロドデセン誘導体；11−ヒドロキシカルボニルヘキサシクロ [6.
 30 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] −ヘプタデカ−4−エン、11−
 ヒドロキシカルボニルメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0

2, 7, 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11, 12-ジヒドロキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11-メチル-11-ヒドロキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11-メチル-11, 12-ジヒドロキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エン、11-ヒドロキシカルボニル-11-ヒドロキシカルボニルメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -ヘプタデカ-4-エンなどのヘキサシクロヘプタデセン誘導体等を挙げるることができる。

10 後に水素添加されて脂環を与える芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

これらの脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

脂環式オレフィン重合体は、前記脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンと、これらと共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

前記1)の方法で用いられる極性基を有する化合物としては、酸性基又は酸誘導体型残基を有する化合物が好ましい。酸性基又は酸誘導体型残基としては、カルボキシル基、エステル基、アミド基、分子内又は分子間でカルボキシル基が脱水結合したもの（以下、「酸無水物基」という）が例示できる。これらのう

ち、カルボキシル基又はアミド基が、殊にカルボキシル基及びアミド基が残存しているものが好ましい。

酸性基又は酸誘導体残基を有する化合物の具体例としては、アクリル酸、メ
タクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、
5 エンドシスービスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボ
ン酸、メチル-エンドシスービスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エン-2,
3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸化合物及びこれらのエステル又はアミ
ド；無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラ
10 ヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン無水物；等が挙げ
られる。これらのうち、無水マレイン酸が好ましい。

前記1)の方法において脂環式オレフィン重合体と酸性基又は酸誘導体型残
基のような極性基を有する化合物との変性反応は、公知の方法によって行うこ
とができる。該変性反応は、通常、ラジカル開始剤の存在下に脂環式オレフィ
ン重合体と酸性基又は酸誘導体型残基を有する化合物とを共存させることによ
15 り行う。

ラジカル開始剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペ
ルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,
5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン、1, 3,
4-トリス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイ
20 ルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2,
5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベン
ゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペル
イソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-
ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルペルジエチ
25 ルアセテート等を挙げることができる。

さらに、ラジカル開始剤としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化
合物の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチ
レート等を挙げることができる。これらラジカル開始剤のうち、有機ペルオキ
シド、有機ペルエステル等が好適に使用される。

30 これらのラジカル開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わ
せて用いることができる。ラジカル開始剤の使用量は、脂環式オレフィン重合

体100重量部に対して通常0.001~50重量部、好ましくは0.01~40重量部、より好ましくは0.1~30重量部である。

前記1)の方法において、変性反応の条件は特に限定されず、例えば、反応温度は、通常0~400℃、好ましくは60~300℃、より好ましくは80~200℃であり、反応時間は、通常1分~24時間、好ましくは30分~10時間の範囲である。

前記2)の方法において本発明に使用される脂環式オレフィン重合体が、酸無水物基を有する化合物又はエステル基を有する化合物を脂環式オレフィン重合体と反応させたものである場合には、(1)酸無水物基又はエステル基を加水分解してカルボキシル基を形成させる、(2)次の(i)~(iii)のいずれかの方法などによりアクリル構造を導入する(アクリル変性)(i)酸無水物基を有する脂環式オレフィン重合体を直接アクリロイル基又はメタクリロイル基を持つアルコール化合物と反応させる、(ii)酸エステル基を有する脂環式オレフィン重合体とアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つアルコール化合物とを酸又は塩基存在下、エステル交換反応させる、(iii)前記(1)にて酸無水物基又はエステル基を加水分解した後、必要に応じて常法によりカルボキシル基を酸ハライドに変換し、次いでアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つアルコール化合物をエステル化反応させる、又は(3)酸無水物基を有する脂環式オレフィン重合体を直接アミン化合物と反応させるか、前記(1)にて酸無水物基又はエステル基を加水分解した後、必要に応じて常法によりカルボキシル基を酸ハライドに変換し、次いでアミン化合物を反応させてアミド構造を導入する(アミド変性)ことが好ましい。

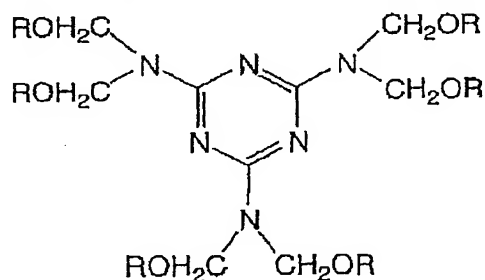
各反応で用いる酸又は塩基としては、硫酸や乾燥塩酸などの無機酸；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ；トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン等の有機塩基；等が挙げられる。

アクリル構造を導入するために使用するアルコール化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレートのごときヒドロキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。ここで、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及び/又はメタクリレートの意で用いる。以下、同じである。

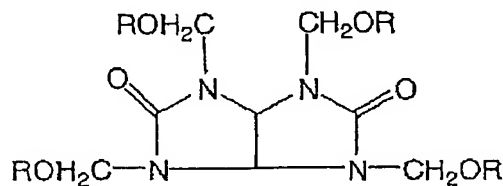
アミド化するために使用するアミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、アリルアミン、ビニルアミン

等の第1級アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジアルキルアミン等の第2級アミン類のごときアミン類；等が挙げられる。これらのうち、第1級アミン、殊にアリルアミン、ビニルアミンなどの不飽和炭素-炭素結合を有する第1級アミンが好ましい。

- 5 本発明の液晶スペーサー用樹脂組成物に含まれる、上述してきた環状オレフィン樹脂を架橋させるための成分は、該樹脂と反応し結合して架橋構造を形成するものであり、具体的には、2以上の反応性基を有する化合物である。かかる反応性基としては、例えば、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基等が挙げられる。
- 10 架橋させるための成分の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3 (4), 8 (9) -ビス (アミノメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0] デカン、トリエチレンテトラアミン、1, 3 - (ジアミノメチル) シクロヘキサン等の脂肪族ポリアミン類；4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス (4-アミノフェニル) -1, 3 -ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス (4-アミノフェニル) -1, 4 -ジイソプロピルベンゼン、ジアミノジフェニルスルホン、
- 15 フェニルジアミン等の芳香族ポリアミン類；4, 4' -ジアジドカルボン、2, 6 -ビス (4' -アジドベンザル) 4-メチルシクロヘキサノン、4, 4' -ジアジドジフェニルメタン、2, 2' -ジアジドスチルベン等のビスアジド類；
- 20 ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；下記一般式 (2) 及び (3)



(2)



(3)

(式中、Rは同一又は異なって、アルキル基、例えば炭素数1～4のアルキル

14.

基を表す。) で表されるN-アルコキシメチル化メラミン (一般式 (2)) 又はN-アルコキシメチル化グリコールウリル (一般式 (3)) ;

- エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオール (メタ) アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコール (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エポキシアクリレート樹脂類 (共栄化学 (株) 製、商品名 : EH-1001、ES-4004、EX-C101、EX-C106、EX-C300、EX-C501、EX-0202、EX-0205、EX5000等) 等 ; ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート ; イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート ; トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート ; 水添ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート ; エポキシ化合物、エポキシ樹脂、好ましくは脂環式構造含有のエポキシ化合物又は樹脂 ; N, N, N', N', N'', N'' - (ヘキサアルコキシメチル) メラミンのごときアルコキシメチル化メラミン ; N, N', N'', N''' - (テトラアルコキシメチル) グリコールウリルのごときアルコキシメチル化グリコールウリル ; 1, 4-ジ (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、1, 4-ジ (ヒドロキシメチル) ノルボルナン ; 1, 3, 4-トリヒドロキシシクロヘキサン等 ; 4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン、2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) 4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジド-3, 3'-ジメチルジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドベンゼン、2, 2'-ジアジドスチルベン等が挙げら

れる。これらは、一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。

これらの中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート、
5 イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート等のブロック型イソシアネートが好ましく、また、脂肪族系ポリアミン、芳香族系ポリアミン、ビスアジド、N, N, N', N', N'', N'' - (ヘキサアルコキシメチル) メラミン及び N, N', N'', N''' - (テトラアルコキシメチル) グリコールウリルは、各成分を均一に分散させやすく好ましい。

10 また、カルボキシル基や水酸基等のアルカリ可溶性官能基を有する架橋剤は、感光性組成物のアルカリ現像性を高めることができ好ましい。特に、水溶性のものが好ましい。

このような架橋させるための成分は、環状オレフィン樹脂100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは
15 10～70重量部、最も好ましくは20～50重量部である。架橋させるための成分が多すぎても少なすぎても耐熱性・電気特性・吸水性が不十分となる。

本発明の樹脂組成物には、光による架橋反応を開始若しくは促進させるための成分又は光によりアルカリ可溶性にさせる成分をさらに含有させることができる。例えば、光酸発生剤、増感剤、光重合開始剤等が挙げられる。光酸発生
20 剤は、光に感応してカルボン酸のごときブレンステッド酸又はルイス酸を生成する物質であり、例えば、特開平11-52574号公報、特開平11-111569号公報等に記載されているものが挙げられる。

光酸発生剤の具体例としては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩等のオニウム塩、イミドスルホネート
25 誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、トリアジン誘導体のハロゲン化物等の有機ハロゲン化合物等が挙げられる。

また、本発明においては、 α , α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン化合物、 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン化合物、スルホン化合物、有機燐エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機イミド化合物等も光酸発生
30 剤として用いることができる。

これらの光酸発生剤は、単独で、又は2種以上を組み合わせ使用すること

ができる。その配合割合は、環状オレフィン樹脂 100 重量部に対し、通常 0.5 ~ 20 重量部であり、好ましくは 1 ~ 15 重量部、特に好ましくは 1 ~ 10 重量部の範囲である。光酸発生剤が少なすぎると、光照射による架橋が不十分となる場合があり、その結果、形成されるパターンが膨潤又は溶解したり、剥離してしまう場合がある。逆に多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、未露光部が溶解せず、パターンが現像できなくなるおそれがある。

本発明に用いる光重合開始剤は、光照射によってラジカル又はカチオンを発生し、重合性不飽和基による反応を開始させる化合物であり、例えば特開平 10-319592 号公報、特開平 11-133600 号公報に等に記載されているものを用いることができる。

ラジカルを発生させる光重合開始剤の具体例としては、ベンジル、ジアセチルのごとき α -ジケトン化合物；ベンゾイン、ピバロインのごときアシロイン化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルのごときアシロインエーテル化合物；チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンのごときベンゾフェノン化合物；アセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、 α - α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-ブタン-1-オンのごときアセトフェノン化合物；アントラキノ-1, 2-ナフトキノ-1, 4-ナフトキノのごとき化合物；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジンのごときハロゲン化合物；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシライドのごときアシルホスフィンオキシライド化合物；ジ-tert-ブチルパーオキシライドのごとき過酸化物が挙げられる。

カチオンを発生する光重合開始剤としては、例えば、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、

フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネート、フェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、フェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、フェニルジアゾニウム-pトルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート等が挙げられる。

光重合開始剤の量は、環状オレフィン重合体100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

さらに本発明の樹脂組成物には、必要に応じて増感剤、溶解促進剤、帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤、顔料、染料等を添加することができる。増感剤としては、ベンズアントロン、クロラニルのごときカルボニル化合物；ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレンのごときニトロ化合物；アントラセン、クリセンのごとき芳香族炭化水素；ジフェニルジスルフィドのごときイオウ化合物；ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレンのごとき窒素化合物；等が挙げられる。溶解促進剤としては、イソホニル（メタ）アクリレート、ヘキサヒドロフラル酸等が挙げられる。また、保存安定剤としては、ヒドロキノン、メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールのごときヒドロキシ芳香族化合物；ベンゾキノン、p-トルキノンのごときキノン化合物；フェニル- α -ナフチルアミンのごときアミン化合物；4,4'-チオビス（6-tert-ブチル-3-メチルフェノール）、2,2'-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）のごとき硫黄化合物；等が挙げられる。

本発明の液晶スペーサー用樹脂組成物は、(A) 上記環状オレフィン樹脂と、(B) 架橋剤、光酸発生剤、重合性化合物又は光重合開始剤等の架橋させるための成分とを適当な溶媒中に溶解若しくは分散させて調製することができる。

用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノジメチルエー

テル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロ
ピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテ
5 トン、シクロヘキサノン、2-ヘプタン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-
ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキ
シ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン
酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3
-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプ
10 ロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオ
ン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類；N，N-
ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセタミド、N-メチルピロリドン、
N-メチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミ
ド等のアミド類；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイ
15 ソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類；ジメチルスル
ホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニトリル、
カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアル
コール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエ
チル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソ
20 ルブアセテート等の溶媒を用いることができる。これらのうち、樹脂組成物の
溶解性及び塗膜の形成の容易性から、ケトン類、グリコールエーテル類、アミ
ド類及びこれらの中から得られる2種以上の混合溶媒が好ましく用いられ
る。

本発明の樹脂組成物は固形分濃度によって特に限定されないが、通常5～4
25 0重量%である。また、上記のようにして調製された樹脂組成物溶液は、フィ
ルター等を用いてろ過した後、使用に供することが好ましい。

次に、液晶スペーサーの形成方法を説明する。スペーサー形成法としては、
フォトリソグラフィによる方法、印刷による方法、特開2001-1088
13号公報に開示されたようなインクジェット方式による方法などがある。フ
30 ォトリソグラフィによる方法では、まず、本発明の樹脂組成物を下地基板に
塗布し、プレバークにより溶媒を除去して塗膜を形成する。塗布方法として

は、例えばスプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、スピンコート法等の各種の公知の方法を採用できる。塗膜の厚みは特に制限はないが、通常1～10 μ mであり、この厚みを制御することで液晶パネルの二枚の基板の間隔を制御できる。プレバークの条件は、各配合成分の種類、配合割合等によっても異なるが、通常60～120℃で10～600秒間程度である。

また、本発明の樹脂組成物を塗布する前に、シランカップリング剤等により下地基板表面に表面処理を施すことも好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等が挙げられる。

次に、プレバークされた塗膜にスペーサー形成部分に光が照射される所定のパターンマスク（ネガ型）もしくはこの逆のポジ型のマスクを設けて紫外線等の光を照射し、必要に応じて加熱（PEB処理）し、さらに現像液により現像した後、不要な部分を除去して所定のパターンを形成することができる。現像方法は、パドル法、液盛り法、ディッピング法、シャワー法等のいずれでもよい。ネガ型の場合には、現像、リンスの後に全面露光をすることが好ましい。

上記現像液としては、アルカリ水溶液、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等無機アルカリ類；エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の1級アミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の2級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類；ジエチルエタノールアミン、メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等の3級アミン類；ピロール、ピペリジン、*N*-メチルピペリジン、*N*-メチルピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等の環状3級アミン類；ピリジン、コリジン、メチジン、キノリン等の芳香族3級アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド；テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩の水溶液が挙げられる。また上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒及び／又は界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

現像後、流水等を30～90秒間行い、不要な部分を除去し、さらに乾燥させることにより、パターンが形成される。その後、このパターンをホットプレ

ート、オーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オーブン中では30～90分間加熱することにより目的とするスペーサーを得ることができる。

5 本発明の液晶表示装置は、基本的には、液晶基板と本発明の液晶スペーサーによって封じられた空間に液晶を満たしてなる封止体を備えたことを特徴とする。2枚の液晶基板の間隔はスペーサー形成時における樹脂組成物の塗布膜の厚さで制御できるが、通常1～10μmである。

本発明の液晶表示装置は、前記スペーサー部分以外の構成部分については、公知の方法で作製できる。例えば、2枚の基板の間に液晶物質を封入し、電極
10 間に印加した電圧によって液晶を一定方向に配向させることによって形成される透明部分と不透明部分によって画像を表示するもの等、特に制限はない。

スペーサーを形成する下地基板としては、例えば、①透明基板上にITO膜を成膜した透明電極付基板、②透明基板上に着色層を設けた着色基板、③透明基板上に着色層を設け、さらに該着色層の上に保護膜を形成し、該保護膜上に
15 全面にわたりITO膜を成膜したカラーフィルター基板、④基板上にTFTを形成してなるTFT基板等が挙げられる。また、透明基板としては、透明であれば特に制限はないが、ガラス基板や透明合成樹脂基板等が挙げられる。

着色層は、例えば、透明基板上に第1の着色画素（例えば赤）を形成した後、第1の着色画素（例えば緑）を部分的に覆うように第2の着色画素を形成し、
20 さらに第1及び第2の着色画素を部分的に覆うようにして第3の着色画素（例えば青）を形成することができる。この場合、スペーサーは着色層を区画するブラックマトリクス上に形成するのが好ましい。また、保護膜は、例えば透明感光性樹脂組成物を着色層上に塗布した後、フォトリソグラフィの技術を用いて形成することができる。

25 封入する液晶物質としては、液晶の性質を有するものであれば特に制限ない。液晶の封入は、例えば、特開平11-174673号公報、特開2000-63684号公報等に記載された公知の液晶配向剤を、液晶配向剤塗布用印刷機を用いてスペーサーを形成した基板上に塗布し、所定温度で乾燥して、スペーサー付き塗膜を形成する。その後、ラビングマシンによるラビング処理を行
30 うことによって、液晶層（配向膜）を形成することができる。

液晶を封入した後は、エポキシ樹脂等をシール材として、液晶層が形成され

た基板と前記①～④から選ばれる基板とを、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $0.01 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ の圧力条件で接合してセル組みし、本発明の液晶表示装置を製造することができる。

5

実施例

以下に、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は以下の実施例に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、樹脂組成物の配合物の種類、配合割合等を変更することができる。なお、実施例中、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

10 <試験及び評価方法>

(1) 変性率

環状オレフィン樹脂（ノルボルネン系開環重合体）主鎖の水素添加率及び環構造含有重合体のグラフト変性率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、得られた測定結果から算出した。

15 (2) 加水分解率

加水分解後の環状オレフィン樹脂（環構造含有重合体グラフト変性物）の加水分解率は、FT-IRスペクトルによって測定した。また、エステル基を有する環状オレフィン樹脂の加水分解率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより測定した。

20 (3) 分子量

重量平均分子量（ M_w ）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算値で求めた。

(4) アクリル基及びアリル基含有率

25 アクリル化合物及びアリル化合物（第1級アミン）による環状オレフィン樹脂（環構造含有重合体グラフト変性物）のアクリル基及びアリル基の導入率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定することにより求めた。

(5) 破壊荷重及び破壊歪み

30 スペーサーパターンを、微小圧縮試験器（MCTM-200 島津製作所（株）製）を用いて、室温 23°C にて、直径 $50 \mu\text{m}$ の平面圧子により一定速度（ 0.27 gf/sec ）で荷重を加え、破壊が生じたときの荷重と歪みを測定した。

破壊が生じたときの荷重を破壊荷重 (B) とし、○ : $15 \text{ gf} < B$ 、△ : $10 \text{ gf} < B \leq 15 \text{ gf}$ 、× : $10 \text{ gf} \geq B$ 、の基準で評価した。また、破壊が生じたときの圧縮変位をスペーサー高で除した値を%で示したものを破壊歪み (S) とし、○ : $30\% > S$ 、△ : $30\% \leq S < 50\%$ 、× : $50\% \leq S$ 、の

5 基準で評価した。

(6) 断面形状の評価

現像、加熱後 ($200^\circ\text{C} \times 60 \text{ 分}$) のスペーサーパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察し、○ : 長方形又は台形の場合、× : 長方形又は台形とは異なる形状の場合、の基準で評価した。

10 (7) 耐熱変形性

スペーサーパターン付ガラス基板を 220°C のオープンで 60 分間加熱し、加熱後のパターン高の寸法変化率 (H) を算出し、○ : $5\% > H$ 、△ : $5\% \leq H < 10\%$ 、× : $10\% \leq H$ 、の基準で評価した。

(8) ラビング耐性

15 乾燥膜厚 $0.05 \mu\text{m}$ の塗膜をガラス基板及びスペーサーパターンが形成された ITO 膜付きガラス基板 (b) 上に形成し、得られた 2 つの塗膜に、ナイロン製の布を巻きつけたロールを有するラビングマシンにより、ロール回転数 500 rpm 、ステージ移動速度 1 cm/秒 でラビング処理を行った。このときのガラス基板 (b) 上のスペーサーパターンを観察し、スペーサーに「剥
20 がれ」や「削れ」のなかった場合を○、スペーサーパターンが基板から剥がれたり、スペーサーが削られスペーサー高が低くなった場合を×と評価した。

(9) 電圧保持率

液晶表示素子に、 70°C にて 5 V の電圧を印加した後、回路をオープンし、 16.7 ms 後の保持電圧 (V) を測定し、○ : $99\% < V$ 、△ : $96\% \leq V < 99\%$ 、× : $96\% > V$ 、の基準で評価した。
25

(10) 液晶配向性

液晶表示素子に電圧をオン・オフさせたときの液晶セル中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、○ : 異常ドメインが全くない、△ : 僅かに異常ドメインが認められる、× : 異常ドメインが多数認められる、の基準で評価した。

30 (合成例 1) アクリル変性ポリマー A の製造

六塩化タングステン、トリイソブチルアルミニウム及びイソブチルアルコー

ルからなる重合触媒と分子量調整剤として1-ヘキセンを用い、公知の方法により8-エチルテトラシクロ[4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0]-3-ドデセン(以下、ETDと略す。)を開環重合した。得られた開環重合体を、ニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウムの水素化触媒を用いて水素
5 添加して開環重合体水素添加物を得た。

次いで、オートクレーブ中で、開環重合体水素添加物100部、無水マレイン酸150部、*tert*-ブチルベンゼン400部及びアニソール500部を混合し、135℃に昇温した。この反応容器に、ジクミルパーオキサイド15部を12分間隔で10分割して添加した後、3時間反応させた。反応液を大量のイソブ
10 ロパノール中に滴下、凝固、乾燥し、無水マレイン酸変性ポリマーを得た。

得られた無水マレイン酸変性ポリマー100部に対して2-ヒドロキシエチルアクリレート30部、トリエチルアミン3.5部、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール(BHT)0.5部を添加し、乾燥したジメチルアセトアミド中、25℃で5時間反応させた後、アリルアミン20部を添加
15 してさらに1時間反応させた。この反応液を上記と同様に大量のジエチルエーテルで凝固、乾燥してアクリル変性ポリマーAを得た。このアクリル変性ポリマーAは、FT-IRスペクトルからアミド結合を豊富に含むものであることが確認された。物性を第1表に示した。

(合成例2) アクリル変性ポリマーBの製造

20 ペンタエリスリトールトリアクリレート(商品番号:PE-3A、共栄社化学(株)製)とp-ニトロベンゾイルクロライドを塩化メチレン中で反応させた後、クロロホルムと水を加え、更に塩酸を加えた後、クロロホルム層を分取した。分取した溶液からクロロホルムを減圧留去し、p-アミノ安息香酸トリスアクリロイルペンタエリスリトールエステル(TAPE)を得た。

25 2-ヒドロキシエチルアクリレート30部を加える代わりに上記のTAPE30部を添加し、反応温度を80℃とする以外は合成例1と同様にしてアクリル変性ポリマーBを得た。このアクリル変性ポリマーBは、FT-IRスペクトルからアミド結合を豊富に含むものであることが確認された。物性を第1表に示した。

30 (合成例3) アクリル変性ポリマーCの製造

2-ヒドロキシエチルアクリレート30部を上記PE-3A40部に代える

以外は、合成例1と同様にして行いアクリル変性ポリマーCを得た。このアクリル変性ポリマーCは、FT-IRスペクトルからアミド結合を豊富に含むものであることが確認された。物性を第1表に示した。

(合成例4) 加水分解変性ポリマーDの製造

- 5 2-ヒドロキシエチルアクリレート30部に代えて水400部を添加し、反応時間を48時間にした以外は実施例1と同様にして行い、加水分解率が98%の加水分解変性ポリマーDを得た。物性を第1表に示した。

(合成例5) 加水分解変性ポリマーEの製造

- 10 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン250部、1-ヘキセン180部およびトルエン750部を、窒素雰囲気下、60℃に加熱した。これに、トリエチルアルミニウム(1.5モル/1)のトルエン溶液0.62部、t-ブタノール/メタノールで変性(t-ブタノール/メタノール/タングステン=0.35/0.3/1;モル比)したWC1₆溶液(濃度0.05モル/1)3.7部を加え、80℃で3時間加熱攪拌して、重量平均分子量が12,100の開環重合体の溶液を得た。次いで得られた開環重合体溶液を、水素ガス圧を100Kg/cm²、反応温度165℃の雰囲気下で3時間、加熱攪拌した。得られた反応溶液を冷却した後、水素ガスを放圧し、水素添加重合体溶液(b)を得た。こうして得られた水素添加重合体を大量のメタノール中に注いで、重合体を凝固させ水素添加率10
- 15 0%、加水分解率96%の加水分解変性ポリマーEを得た。

(合成例6) アクリル系ポリマーFの製造

- 25 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7部、スチレン30部、メタクリル酸20部、メタクリル酸グリシジル50部を、窒素雰囲気下、70℃で5時間、反応させ、アクリル系ポリマーFを合成した。このポリマーの重量平均分子量は22,400であった。

(合成例7) ビニルフェノール系ポリマーGの製造

- 30 t-ブトキシスチレン176部、アゾビスブチロニトリル5.8部を、プロピレングリコールモノメチルエーテル250部中、75℃で4時間反応させた後、5%硫酸水溶液50部を混合し、100℃で3時間加水分解反応を行い、イオン交換水で洗浄して重量平均分子量が23,200のポリヒドロキシスチレンを得た。加水分解率は96%であった。

(合成例 8) 液晶配向剤溶液の製造

- ピロメリット酸 21.8 部及びジアミノジフェニルメタン 19.8 部を N-メチルー 2-ピロリドン 374 部中で反応させた後、メタノールで凝固、乾燥させてポリアミック酸を得た。これを 4% の N-メチルー 2-ピロリドン溶液とした後に 1 μ m のフィルターでろ過し、液晶配向剤溶液を得た。
- 各合成例で得たポリマーを表 1 にまとめた。

第 1 表

合成例	重量平均 分子量 ($\times 10^4$)	無水マレイン酸 変性率 (mol%)	無水マレイン酸 分解基 (-)	アクリル基 含有率 (mol%)	アリル基 含有率 (mol%)	ポリマー コード (-)
1	1.52	78	2-HEA	45	30	A
2	↓	↓	TAPE	51	40	B
3	↓	↓	PE-3A	49	51	C
4	↓	↓	H ₂ O	-	-	D
5	1.21	-	-	-	-	E

注1)合成例1～3は、無水マレイン酸変性後の分子量、合成例4、5は加水分解後の分子量を表す。

注2)表中の略号、次の意味を表す。

2-HEA:2-ヒドロキシエチルアクリレート

TAPE:p-アミノ安息香酸(トリス(アクリロイル)ペンタエリスリトール)エステル

PE-3A:ペンタエリスリトールトリアクリレート

(実施例 1)

- アクリル変性ポリマー A 100 部に対して、2-メチルー 1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン (チバ・スペシャルティ
 10 イー・ケミカルズ (株) 製の光重合開始剤、商品名: イルガキュア 907) 10 部、 γ -グリシドキシプロパントリメトキシシラン 5 部、フッ素系界面活性剤 (商品名: メガファック F 172、大日本インキ化学工業 (株) 製) 0.05 部を、混合物量が 35 重量%となるように N, N-ジメチルホルムアミドに溶解した。調製した溶液を 0.45 μ m のミリポアフィルターにてろ過し、ガラス基板 (a) 上及び ITO 膜からなる透明電極付ガラス基板 (b) の透明電極面に各々スピンコートし、80℃で5分間ホットプレート上でプレベークして塗膜を形成した。得られた塗膜に所定のパターンマスクを用いて、365 nm での強度が 10 mW/cm² の紫外線を空気中で 10 秒間照射した。この後、110℃のホットプレート上で2分間の PEB 処理を行った。次いで、0.3
 15 重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを、25℃で30秒間現像し
- 20

- た後、純水で1分間リンスし、縦 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ （残った部分）のネガ型
スペーサーパターンを得た。これを 200°C で60分間架橋させることにより、
高さ $5.0\mu\text{m}$ のスペーサーパターンを得た。得られたガラス基板（a）上の
スペーサーパターンを用いて、破壊荷重、破壊歪み、断面形状、耐熱変形性を
5 評価し、結果を第2表に示した。

- 次に合成例8で得られた液晶配向溶液を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いて、
ガラス基板（c）及び上記のスペーサーパターンを形成したITO膜付きガラ
ス基板（b）上に塗布し、 180°C で1時間乾燥し、乾燥膜厚 $0.05\mu\text{m}$ の
塗膜をガラス基板及びスペーサーパターンを形成したITO膜付きガラス基板
10 （b）上に形成した。得られた2つの塗膜に、ナイロン製の布を巻きつけたロ
ールを有するラビングマシーンにより、ロール回転数 500rpm 、ステージ
移動速度 1cm/秒 でラビング処理を行った。このときのガラス基板（b）上
のスペーサーパターンを観察し、ラビング耐性について評価した。結果を第2
表に示した。

- 15 上記の操作で得られたガラス基板（c）及び（b）各々の外縁に、直径 $5\mu\text{m}$
のガラスファイバー入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷法により塗布
した後、一對の基板を液晶配向膜面に相対するように、しかもラビング方向が
直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。得られた液晶表示
素子について、電圧保持率及び液晶配向性を評価し、結果を第2表に示した。

- 20 （実施例2，3）

アクリル変性ポリマーAに代えて、アクリル変性ポリマーB及びCを使用す
る以外は、実施例1と同様にして評価して行った。評価結果を第2表に示した。
（実施例4，5）

- アクリル変性ポリマーAの変わりに、加水分解変性ポリマーD及び加水分解
25 変性ポリマーEを使用し、光重合開始剤としてイルガキュア907を10部の
代わりに、酸発生剤（2-ピペロニル-ビス（4，6-トリクロロメチル）-
s-トリアジン（商品番号：TAZ107、ミドリ化学（株）製）1部を用い、
架橋剤（N，N，N'，N'，N''，N''-（ヘキサメトキシメチル）メラミン（商
品名：CYMEL300、三井サイテック（株）製）20部を加える以外は、
30 実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を第2表に示した。

（実施例6）

5 アクリル変性ポリマーAの代わりに加水分解性ポリマーEを使用し、光重合
開始剤としてイルガキュア907を10部の代わりに、1, 2-キノンジアジ
ド化合物として1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェ
ニル-3-フェニル)プロパン(1モル)と、1, 2-ナフトキノンジアジ
ド-5-スルホン酸クロライド(1.9モル)との縮合物を用い、架橋剤(N,
N, N', N', N'', N''-(ヘキサメトキシメチル)メラミン(商品名: CY
10 MEL 300、三井サイテック(株)製)25部を加え、110℃で2分間の
PEB処理を省略し、純水による1分間のリンスの後に、薄膜全面に365nm
における光強度が5mW/cm²である紫外線を空気中で60秒間照射する以
外は実施例1と同様にして、縦10μm×横10μm(抜き)のポジ型スパー
サーパターンの評価を行った。結果を第2表に示した。

(比較例1)

15 アクリル変性ポリマーAの代わりにアクリル系ポリマーFを使用し、光重合
開始剤としてイルガキュア907を10部に代えて、2-ベンジル-2-ジメ
チルアミノ-1-(4-モルフオリノフェニル)ブタノン-1(商品名: イル
ガキュア369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)25部を用
い、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名: KAYARAD D
PHA、日本化薬(株)製)80部を加え、溶媒をジメチルアセトアミドから
20 ジエチレングリコールジメチルエーテルに代える以外は、実施例1と同様にし
て各種の評価を行った。結果を第2表に示した。

(比較例2)

25 アクリル変性ポリマーD及びアクリル変性ポリマーEの代わりにビニルフェ
ノール系ポリマーGを使用し、酸発生剤として2-ピペロニル-ビス(4, 6-
トリクロロメチル)-s-トリアジンの代わりに、2-(4-メトキシ-β-
スチリル)-ビス(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン(商品名:
TAZ110、ミドリ化学(株)製)を用い、エピコート152(油化シェル
エポキシ(株)製)10部を加え、溶媒をN, N-ジメチルアセトアミドから
3-エトキシプロピオン酸エチルに代える以外は、実施例4及び実施例5と同
様に各種評価を行った。結果を第2表に示した。

第 2 表

	破壊加重 (gf)	破壊歪み (—)	耐熱変形 (—)	形状 (—)	ラビング 耐性 (—)	電圧 保持率 (%)	液晶 配向性 (—)
実施例1	○	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○	○	○
5	○	○	△	○	○	△	○
6	○	○	△	○	○	△	○
比較例1	×	△	×	○	○	×	×
2	○	×	×	○	○	×	×

第 2 表に示すように、本発明のスペーサー（実施例 1～6）は、破壊荷重、破壊歪み、断面形状、耐熱変形、ラビング耐性、電圧保持率、液晶配向性、いずれの特性においても優れていることがわかる。特に、ラジカル架橋された脂環式オレフィン樹脂からなるスペーサーは、耐熱変形性に優れ、電圧保持率の低下も少ない。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、絶縁性や平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、ラビング耐性に優れ、電圧保持率、液晶配向性を低下させず、耐熱性、強度が高い液晶スペーサー、かかる液晶スペーサーを容易に形成できる液晶スペーサー用樹脂組成物及び該液晶スペーサーを有する液晶表示装置が提供される。

請求の範囲

1. 架橋された環状オレフィン樹脂からなる液晶スペーサー。
2. 環状オレフィン樹脂が、ノルボルネン単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン単量体の付加重合体、ノルボルネン単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン系重合体の芳香環水素添加物からなる群より選択される重合体である請求項1記載の液晶スペーサー。
3. 重合体がアミド基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基からなる群より選択される1種以上の極性基を有するものである請求項2記載の液晶スペーサー。
4. 重合体が、アミド基、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基からなる群より選択される1種以上の極性基を有するものである請求項2記載の液晶スペーサー。
5. 極性基が、重合体を構成する総単量体単位数を基準として、通常10～200モル%である請求項3記載の液晶スペーサー。
6. 環状オレフィン樹脂及び該樹脂を架橋させるための成分を含有してなる液晶スペーサー用樹脂組成物。
7. 環状オレフィン樹脂が、ノルボルネン単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン単量体の付加重合体、ノルボルネン単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン系重合体の芳香環水素添加物からなる群より選択される重合体である請求項6記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。
8. 重合体が、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基等が挙げられ、特に、アミド基、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基からなる群より選択される1種以上の極性基を有するものである請求項7記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。
9. 重合体が、アミド基、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基からなる

群より選択される１種以上の極性基を有する脂環式オレフィン重合体ある請求項７記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。

１０． 極性基が、重合体を構成する総単量体単位数を基準として、通常１０～２００モル％である請求項７記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。

５ １１． 架橋させるための成分が、２以上の反応性基を有する化合物である請求項６記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。

１２． 反応基がアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基である請求項１１記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。

１０ １３． 架橋させるための成分の含有量が、環状オレフィン樹脂１００重量部に対し、１～１００重量部である請求項６記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。

１４． 更に光による架橋反応を開始若しくは促進させるための成分又は光によりアルカリ可溶性にさせる成分を含有する請求項６記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。

１５ １５． 光による架橋反応を開始若しくは促進させるための成分又は光によりアルカリ可溶性にさせる成分の含有量が、環状オレフィン樹脂１００重量部に対し、０．５～２０重量部である請求項１４記載の液晶スペーサー用樹脂組成物。

２０ １５． 液晶基板と請求項１記載の液晶スペーサーによって封じられた空間に液晶を満たしてなる封止体を備えた液晶ディスプレイ。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int, Cl¹ G02F1/1339

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int, Cl¹ G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-90419 A (株式会社東芝) 4.4月.1997(04.04.97), 段落番号【0057】	1, 6, 16
Y	(ファミリーなし)	11, 12, 14
A		2-5, 7-10 13, 15
Y	J P 11-311795 A (東レ株式会社) 11.12月.1999(11.12.99), 段落番号【0019】 - 【0020】 (ファミリーなし)	11, 12, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.02

国際調査報告の発送日

15.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 時 男

2 X

7809

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-216049 A (花王株式会社) [27.8月.1993(27.08.93)] 段落番号【0008】 (ファミリーなし)	11, 12, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ G02F1/1339Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-90419 A (Toshiba Corporation),	1, 6, 16
Y	04 April, 1997 (04.04.97),	11, 12, 14
A	Par. No. [0057] (Family: none)	2-5, 7-10 13, 15
Y	JP 11-311795 A (Toray Industries, Inc.), 11 December, 1999 (11.12.99), Par. Nos. [0019] - [0020] (Family: none)	11, 12, 14
Y	JP 5-216049 A (Kao Corporation), 27 August, 1993 (27.08.93), Par. No. [0008] (Family: none)	11, 12, 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2002 (07.01.02)Date of mailing of the international search report
15 January, 2002 (15.01.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.